POLYAMIDE-BASED RESIN COMPOSITION

Patent number:

JP2001002915 (A)

Publication date:

2001-01-09 TABUCHI AKIRA; INUBUSHI AKIYOSHI +

Inventor(s): Applicant(s):

OTSUKA CHEMICAL CO LTD +

Classification:

- international: C08K3/04; C08K5/10; C08K5/20; C08K5/42; C08K5/521; C08K5/5399; C08L77/00;

F16L11/04; C08K3/00; C08K5/00; C08K5/00; F16L11/04; (IPC1-7): C08K3/04; C08K5/10; C08K5/20; C08K5/42; C08K5/521; C08K5/5399; C08L77/00; F16L11/04

- european:

Application number: JP19990172219 19990618
Priority number(s): JP19990172219 19990618

Abstract of JP 2001002915 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyamide-based res in composition having excellent antistatic characteristics and simultaneously capable of keeping flexibility for a long period, and preventing a plasticizer from bleeding out. SOLUTION: This polyamide-based res in composition comprises compounding 100 pts.wt. of a polyamide resin with 15-100 pts.wt. of a plasticizer and 5-100 pts.wt. of an electrically conducting filler having a specific surface of >=500 m2/g (for example, carbon black).

Data supplied from the espacenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-2915 (P2001-2915A)

(43)公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(E1) I - 4 C1 7		380197 C		19/45
(51) Int.Cl. ⁷	/	識別記号	FΙ	テーマコード(参考)
	77/00			77/00 3 H 1 1 1
C 0 8 K	3/04		C08K	3/04 4 J 0 0 2
	5/10			5/10
	5/20			5/20
	5/42			5/42
		審査請求	未請求 請求	項の数5 OL (全6頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	•	特願平 11-172219	(71)出願人	. 000206901
				大塚化学株式会社
(22)出願日		平成11年6月18日(1999.6.18)		大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号
			(72)発明者	
./				徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
Í				学株式会社徳島研究所内
			(72)発明者	
			(12/30/31	徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
				学株式会社徳島研究所内
			(74)代理人	
			(位)で建入	
				弁理士 藤本 昇 (外2名)
				最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 本発明は、優れた帯電防止能を有すると共に、長期にわたって柔軟性を維持することができ、可塑剤のブリードアウトの抑制されたポリアミド系樹脂組成物を提供することを課題とする。

【解決手段】 ポリアミド樹脂100重量部に対して可塑剤15~100重量部及び比表面積500m²/g以上の導電性充填剤5~100重量部を配合してなるポリアミド系樹脂組成物に係る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド樹脂100重量部に対して可塑剤15~100重量部及び比表面積500m²/g以上の導電性充填剤5~100重量部を配合してなることを特徴とするポリアミド系樹脂組成物。

【請求項2】 ポリアミド樹脂100重量部に対して可塑剤30~100重量部及び比表面積500m²/g以上の導電性充填剤5~100重量部を配合してなることを特徴とするポリアミド系樹脂組成物。

【請求項3】 可塑剤が、スルホンアミド誘導体、スルホン酸エステル誘導体、リン酸エステル誘導体、ホスファゼン誘導体、カルボン酸アミド誘導体、カルボン酸エステル誘導体より選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1又は2記載のポリアミド系樹脂組成物。

【請求項4】 導電性充填材がカーボンブラックである 請求項1又は2記載のポリアミド系樹脂組成物。

【請求項5】 体積固有抵抗値が10°Ω·cm以下である請求項1又は2記載のポリアミド系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、高温、低温の熱サイクルに晒されても長期にわたって柔軟性を維持し得ると共に帯電防止能に優れたポリアミド系樹脂組成物、特に、燃料用ホースを製造するに好適なポリアミド系樹脂組成物に関する。

[0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、 自動車燃料配管、自動車給油装置、冷暖房装置等に用い られる燃料用ホースは、一般的には、燃料、例えばガソ リン、軽油、灯油、重油、アルコール又はこれらの混合 物との摩擦により帯電してスパークを発生させる虞があ るため、帯電防止性能を付与することが求められてい る。この帯電防止性能を付与する方法としては、炭素 系、金属系、金属酸化物系等の導電性充填剤を配合する ことが知られており、炭素系導電性充填剤としてカーボ ンブラックを配合することも一般に行われている。かか る導電性充填剤の比表面積は、通常のカーボンブラック で5~350m2/g(BET法による比表面積。本明 細書において比表面積というときは、BET法による) 程度である。このようなカーボンブラックを配合するこ とは燃料用ホースの帯電を防止するにあたって有効であ るが、さらに優れた帯電防止性能を有するホースが望ま れている。

【0003】また、燃料ホース用の樹脂組成物のマトリックスとしては各種の樹脂が用いられているが、軽油やガソリン等に対する耐久性の観点からポリアミド樹脂を用いることが提案されている。そして、ポリアミド樹脂組成物をホース用材料として用いる際には、柔軟性を付与するため可塑剤の添加が必要となるが、長期に亘って柔軟性を維持するためには、一般に多量の可塑剤を配合

する必要がある。一方、柔軟性の長期的な維持のみの観点から可塑剤を比較的多量に配合すると、マトリックス樹脂が可塑剤を保持できず、可塑剤のブリードアウトが生ずる虞がある。従って、柔軟性の維持とブリード防止に有効な可塑剤が配合されたポリアミド系樹脂組成物が種々提案されているが、より長期間に亘って柔軟性を維持でき且つ可塑剤のブリードをより生じ難いポリアミド系樹脂組成物が望まれている。

【0004】そこで、本発明は、優れた帯電防止能を有すると共に、長期にわたって柔軟性を維持することができ、可塑剤のブリードアウトの抑制されたポリアミド系 樹脂組成物を提供することを課題とする。

[0005]

【課題を解決するために手段】上記課題を解決するため に、本発明者等は、以下の技術的手段を講じる。即ち、 本発明は、ポリアミド樹脂100重量部に対して可塑剤 15~100重量部及び比表面積500m2/g以上の 導電性充填剤5~100重量部を配合してなるポリアミ ド系樹脂組成物に係る。また、ポリアミド樹脂100重 量部に対して可塑剤30~100重量部及び比表面積5 00m2/g以上の導電性充填剤5~100重量部を配 合してなるポリアミド系樹脂組成物に係る。前記可塑剤 が、スルホンアミド誘導体、スルホン酸エステル誘導 体、リン酸エステル誘導体、ホスファゼン誘導体、カル ボン酸アミド誘導体、カルボン酸エステル誘導体より選 ばれる少なくとも1種の化合物であるポリアミド系樹脂 組成物に係る。前記導電性充填材が、カーボンブラック であるポリアミド系樹脂組成物に係る。体積固有抵抗値 が108Ω・cm以下である前記ポリアミド系樹脂組成 物に係る。

[0006]

【発明の実施の形態】本発明のポリアミド系樹脂組成物において、マトリックス樹脂として用いられるポリアミド樹脂としては、各種のポリアミド樹脂を用いることができる。その具体例としては、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド46、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6T、ポリアミドMXD6、非晶性ポリアミド等及びこれらの2種以上のアロイ、これらとポリプロピレン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂とのアロイを挙げられる。

【0007】可塑剤としては、スルホンアミド誘導体、スルホン酸エステル誘導体、リン酸エステル誘導体、ホスファゼン誘導体、カルボン酸アミド誘導体、カルボン酸エステル誘導体より選ばれる少なくとも1種の化合物を挙げられる。これらの可塑剤は、構造的にポリアミド樹脂との親和性が高く、また寒冷地においてもポリアミド系樹脂組成物の柔軟性を保持し得るものである。

【0008】カルボン酸エステル誘導体としては、水酸基、ニトロ基、アミノ基、エポキシ基、ハロゲン等で置換されてもよい各種カルボン酸のアルキルエステル、芳

香族エステル等を例示でき、水酸基やエポキシ基を有す るものはポリアミドとの相溶性が良好であるため好まし い。カルボン酸エステル誘導体の具体例としては、例え ばジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジーn-オクチルフタレート、ジフェニルフタレート、ベンジル フタレート、ジメトキシエチルフタレート、4,5-エ ポキシヘキサヒドロフタル酸ジ(2-エチルヘキシ ル)、4,5-エポキシシクロヘキサヒドロフタル酸ジ (7,8-エポキシー2-オクテニル)、4,5-エポ キシシクロヘキサヒドロフタル酸ジ(9,10-エポキ シオクタデシル)、4,5-エポキシシクロヘキサヒド ロフタル酸ジ(10,11-エポキシウンデシル)、フ タル酸ジ (テトラヒドロフルフリロキシエチル)、各種 フタル酸混合エステル及びフタル酸混合エステルのエチ レンオキシド付加物等のフタル酸エステル誘導体、イソ フタル酸エステル誘導体、テトラヒドロフタル酸エステ ル誘導体、パラヒドロキシ安息香酸プトキシエチル、パ ラヒドロキシ安息香酸シクロヘキシロキシエトキシエト キシエチル、パラヒドロキシ安息香酸2-エチルヘキシ ル、ω-アルキルオリゴエチレンオキシドのヒドロキシ 安息香酸エステル、ウンデシルグリシジルエーテルのパ ラヒドロキシ安息香酸付加物等の安息香酸エステル誘導 体、チオジプロピオン酸ジ(テトラヒドロフルフリロキ シエチル)等のプロピオン酸エステル誘導体、アジピン 酸エステル誘導体、アゼライン酸エステル誘導体、セバ シン酸エステル誘導体、ドデカン-2-酸エステル誘導 体、マレイン酸エステル誘導体、フマル酸エステル誘導 体、トリメット酸エステル誘導体、クエン酸トリ(ブト キシエトキシエチル)、クエン酸ジn-オクチルーモノ (ノニルフェノキシエチル)、クエン酸トリn-オクチ ル、クエン酸ジオクチル (テトラヒドロフルフリロキシ エチル)、クエン酸トリミリスチル、トリエチルシトレ ート等のクエン酸エステル誘導体、イタコン酸エステル 誘導体、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等のオレイ ン酸エステル誘導体、リシノール酸エステル誘導体、乳 酸(n-ブチル)、乳酸(2-エチルヘキシル)、乳酸 (n-ブトキシエトキシエチル)、乳酸(n-オクトキ シエトキシエチル)、乳酸(n-デシルオキシエトキシ エチル)等の乳酸エステル誘導体、酒石酸ジ(オクトキ シエトキシエチル)、酒石酸(n-オクチル)(ノニル フェノキシエチル)、酒石酸ジ(オクトキシエトキシエ チル)等の酒石酸エステル誘導体、リンゴ酸ジブトキシ エチル、リンゴ酸ジ(n-ブトキシエトキシエチル)、 リンゴ酸ジステアリル、リンゴ酸オクタデセニルイソノ ニル等のリンゴ酸エステル誘導体、ベンジルグリシジル エーテルのサリチル酸付加物等のサリチル酸エステル誘 導体等を例示できる。

【0009】また、リン酸エステル誘導体としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ ブチルホスフェート、トリー(2-エチルヘキシル)ホ スフェート、2-エチルヘキシル・ジフェニル・ホスフ ェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニ ルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、イ ソデシル・ジフェニル・ホスフェート、トリクレジル・ ホスフェート、トリキシレニル・ホスフェート、トリ (クロロエチル) ホスフェート、キシレニル・ジフェニ ルホスフェート、テトラキス(2,4-ジターシャリー ブチルフェニル) 4,4′ービフェニレンジホスフォネ ート等を例示できる。また、ホスファゼン誘導体の具体 例としては、ヘキサフェノキシシクロトリホスファゼ ン、オクタフェノキシシクロテトラホスファゼン、デカ フェノキシシクロペンタホスファゼン、ヘキサプロポキ シシクロトリホスファゼン、オクタプロポキシキシシク ロテトラホスファゼン及びデカプロポキシシクロペンタ ホスファゼン等の環状ホスファゼン化合物、鎖状ジクロ ルホスファゼンにプロポキシ基及び/又はフェノキシ基 を置換した鎖状ホスファゼン化合物、4,41-スルホ ニルジフェニレン (ビスフェノール-S残基)、4, 4′ーオキシジフェニレン基、4,4′ーチオジフェニ レン基、4,4′-ジフェニレン基等を挙げることがで きる。これらのホスファゼン誘導体は、任意の位置にア ミノ基及び/又はフェニルアミノ基が置換したものであ ってもよい。これらのホスファゼン誘導体は、前記1種 類を単独で用いてもよく、2種以上の混合物を用いても よい。また環状ホスファゼンと直鎖状ホスファゼンの混 合物であってもよい。

【0010】また、カルボン酸アミド誘導体としては、Nーシクロヘキシル安息香酸アミド等を例示できる。また、スルホンアミド誘導体としては、Nーメチルーベンゼンスルホアミド、Nーエチルーベンゼンスルホアミド、Nーブチルーベンゼンスルホアミド、Nーシクロヘキシルーベンゼンスルホアミド、Nーエチルーpートルエンスルホアミド、Nーシクロヘキシルートルエンスルホアミド、Nーシクロヘキシルートルエンスルホアミド等を例示できる。また、スルホン酸エステル誘導体としては、ベンゼンスルホン酸エチル等を例示できる。

【0011】これらの可塑剤のマトリックス樹脂に対する配合量としては、十分な柔軟性を長期にわたって確保する観点からマトリックス樹脂100重量部に対して15重量部以上とするのがよく、更には、30~100重量部とするのが好ましい。

【0012】本発明の樹脂組成物には、比表面積500 m^2/g 以上の導電性充填剤を $5\sim100$ 重量部配合する。比表面積の上限は、通常1300 m^2/g 程度である。かかる導電性充填剤の具体例としては、ケッチェンブラック、チャンネルブラック等のうち、特に比表面積 $900\sim1300$ m^2/g のものを例示できる。ここで、通常のカーボンブラックの比表面積は $5\sim350$ m^2/g 程度である。例えば、アセチレンブラックの比表面積は $15\sim100$ m^2/g 程度であり、ファーネスブ

ラックの比表面積は15~300m²/g程度であり、サーマルブラックの比表面積は5~30m²/g程度である。また、カーボンブラック以外の導電性充填剤の比表面積は、一般にカーボンブラックよりも小さく、せいぜい100m²/g未満程度である。このように、本発明で用いる導電性充填剤は、極めて大きな比表面積を有している点に特徴がある。

【0013】本発明において用いる導電性充填剤は、ポ リアミド樹脂中において、可塑剤成分を安定に保持する 作用を有しており、かかる作用により長期間にわたって 柔軟性を維持する効果及び可塑剤のブリードアウトを顕 著に抑制し得るという効果を奏するものである。比表面 積500m²/g以上の導電性充填剤の配合量が5~1 00重量部と規定されるのもかかる作用効果を十分に発 現させるためであり、配合量が少なすぎると、十分に柔 軟性の保持を行うことができず、また可塑剤のブリード アウトの虞を生じるため好ましくない。また、配合量が 100重量部を上回ると、樹脂組成物の物性を損ない、 却って柔軟性を損なう虞があるため好ましくない。本発 明においては、前記導電性充填剤を所定量配合する限 り、導電率の調整や物性の改良を目的として、前記の規 定を外れる導電性充填剤を併用することも差し支えな く、かかる導電性充填剤としては、カーボンブラック、 カーボンファイバー等のカーボン類、チタン酸カリウム 繊維、チタニア繊維、シリカ繊維、ワラストナイト、マ イカ等の表面をカーボンや酸化錫/酸化アンチモン等の 導電性物質で被覆したもの、鉄、ニッケル、銅、銀、 金、アルミニウム等の粉末又は繊維等を例示できる。

【0014】尚、これら導電性充填剤の配合量は、帯電防止性能の観点から、樹脂組成物として体積固有抵抗値が108Ω・cm以下となるように設定するのが好ましく、106Ω・cm以下とするのが特に好ましい。尚、体積固有抵抗値の下限は102Ω・cm程度である。本発明の樹脂組成物には、前記各成分に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の成分を配合することができる。かかる成分の具体例としては、耐候性向上のためのヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、無機系の沃化銅、塩化第一銅、耐衝撃性改善のためのエラストマー、難燃性向上のための水酸化アルミニウム等の難燃剤、成形性向上のための離型剤、各成分の親和性を向上させるためのシラン系カップリング剤、着色のための染料、顔料、機械的強度向上のための繊維状充填材等を例示できる。

【0015】本発明の樹脂組成物の製造に際しては、特に制限はなく、従来公知の製造方法に従って製造することができるが、例えば、予めミキサー、ブレンダー等を用いて各成分を混合した後、二軸押出機等により溶融混練する方法、樹脂を混練しながら、各成分を混練機の同一又は異なったホッパー、プランジャー等から供給する方法等により行うことができる。得られた本発明の樹脂

組成物は、直接、ホース状に成形してもよいが、一旦、 ペレタイザーによりペレット化した状態で、保管、流通 させてもよい。

【0016】本発明の樹脂組成物を用いて燃料用ホース を製造する場合、取り扱う燃料の種類等に応じて単層又 は多層の燃料用ホースに成形することができる。単層の ホースとする場合は、射出成形、押出成形、ブロー成形 等により成形することができる。多層の燃料用ホースと する場合には、(1)最内層をポリフッ化ビニリデンや ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、エピクロ ロヒドリンゴム等の耐サワーガソリン性を有する樹脂と し、最外層をニトリルゴム、アクリルゴム、ポリエチレ ン、ポリ塩化ビニル等の保護層とし、中間層に本発明の 樹脂組成物を設ける3層構造の燃料用ホース、(2)内 層をフッ素樹脂等の耐サワーガソリン性を有する樹脂と し、外層を本発明の樹脂組成物を設ける2層構造の燃料 用ホース等を例示できる。また、これらを基本に3層構 造以上の多層構造としてもよい。また、各層の間には、 繊維編組補強層を設けてもよい。

【0017】本発明の樹脂組成物は、優れた耐熱性と帯電防止能を有しており、また長期にわたって柔軟性が維持されるので、自動車燃料配管や自動車給油装置、冷暖房装置等に用いられる燃料用ホースの樹脂組成物として特に好適に用いることができる。また、本発明の樹脂組成物はエアインテーク、Vバンクカバー、シリンダーへッドカバー等の自動車のエンジン回りの部品としても好適に用いることができる。

[0018]

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明を更に詳細に説明する。

【0019】尚、本実施例においては以下のものを使用した。

PA11:ポリアミド11樹脂 (商品名「ナイロン11」、東レ株式会社製)。

可塑剤A:カルボン酸エステル系可塑剤(p-ヒドロキシ安息香酸ブトキシエチル)。

可塑剤B:カルボン酸エステル系可塑剤 (p-ヒドロキシ安息香酸2-エチルヘキシル)。

可塑剤C:カルボン酸アミド系可塑剤(N-シクロヘキシルー安息香酸アミド)。

可塑剤D:スルホンアミド系可塑剤 (N – シクロヘキシ ルーベンゼンスルホンアミド)。

可塑剤E:ホスファゼン系可塑剤(ヘキサフェノキシシ クロトリホスファゼン)。

導電性充填剤A: BET法で測定した比表面積が $1250m^2/g$ のカーボンブラック(商品名「ケッチェンブラックEC DJ-600」、アクゾケミー社製)。

・ 導電性充填剤B:BET法で測定した比表面積が950 m²/gのカーボンブラック(商品名「ケッチェンブラックEC ノーマルグレード」、アクゾケミー社製)。

導電性充填剤C: BET法で測定した比表面積が $250 m^2/g$ のカーボンブラック(商品名「Vulcan XC-72」、旭カーボン株式会社製)。

導電性充填剤D:単斜晶系チタニア繊維(平均繊維径 0.4 μm、平均繊維長12 μm)の表面に酸化錫/酸 化アンチモン系導電性被覆を設けたもの(商品名「デントールWK-500」、大塚化学株式会社製)。

【0020】実施例1~8及び比較例2~4

45mm ϕ 二軸押出機を使用して、樹脂温度190℃に設定し、メインホッパーより予め十分に乾燥したポリアミド樹脂を投入し、二軸押出機サイドホッパーより導電性充填剤を投入した。プランジャーポンプにて可塑剤を圧入し、続いてペレット化して実施例1~8及び比較例2~4の樹脂組成物を得た。尚、実施例1~8及び比較例2~4の樹脂組成物の組成(重量部で示している)は表1の通りである。又、比較例1は、ポリアミド樹脂のみからなる。得られたペレットを用いて射出成形機により、JIS K 7113 1号型試験片をそれぞれ製造した。また、得られたペレットを、30mm ϕ 押出機(L/D=22)を用い、樹脂温度190℃、マンドレル7.4 ϕ 、ダイ/チップ10 ϕ /10 ϕ 、押出速度37.8g/分、引き取り速度2.7m/分の条件にて、仕上がり径8.4 ϕ のチューブをそれぞれ成形した。

【0021】体積固有抵抗値の測定

実施例 $1\sim8$ 及び比較例 $1\sim4$ の樹脂組成物についてJ IS K 6911に準じて体積固有抵抗値($\Omega\cdot c$ m)を測定した。

引張破壊伸び試験

各試験片についてJISK7113に従って引張破壊伸U(%)を測定した。

熟成後における引張破壊伸び試験

各試験片を120℃、14日間エイジングにかけた後、 JIS K 7113に従って引張破壊伸び(%)を測 定した。

ブリードの有無

各実施例及び比較例のチューブの外観を観察し、目視によりブリードの有無を判定した。これらの結果を表1に併せて示す。

[0022]

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例2]実施例3]実施例4]実施例5]実施例6]	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8]比較例	比較例1	比較例2[]	比較例引	比較例4
	5	100	100	100	100	100	100	100	100	100	180	90
톏	30	30	30	50						9	8	8
					30							
可戴莉C						30						
可塑剤D							30					
可整剂E								30				
導電性充填和A	20											
導置性充填和B		50	10	20	20	20	50	20		8		
等層性充填剤の											20	
導管性光焰和D			10									70
体積固有抵抗値(Q·cm)	10,	104	10,	105	104	10	10+	,01	>1010	103	100	混練困難
引張伸び(試験前)	g	250	260	300	250	240	240	230	70	96	82	海線困難
引張伸び(軽時試験後)	140	1 8	180	250	160	160	150	140	20	09	\$	混練困難
ブリード有条	無し	無し	無し	無し	無し	無し	一番	つ当	無し	# 	有り	1

[0023]

【発明の効果】以上のように、本発明に係るポリアミド 系樹脂組成物は、より優れた帯電防止能を有し、長期に わたって柔軟性を維持することができると共に、可塑剤 のブリードが生じ難いものである。かかる樹脂組成物 は、自動車燃料配管等に用いられる燃料用ホースの原料 として好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

C 0 8 K 5/521 5/5399

C 0 8 K 5/521

5/5399

(6) 特開2001-2915(P2001-29

F16L 11/04

F16L 11/04

Fターム(参考) 3H111 AA02 BA15 BA31 BA32 BA34 DA05 DB08 DB19 4J002 BB122 CL011 CL031 CL051 CN012 DA037 EH016 EH036 EH076 EH126 EH136 EH146 EP016 EV246 EV286 EW046 EW156 FD010 FD026 FD050

FD080 FD110 FD130 FD160